

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 34 19 376 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 34 19 376.6  
㉑ Anmeldetag: 24. 5. 84  
㉒ Offenlegungstag: 28. 11. 85

㉓ Int. Cl. 4:  
**C 08 L 71/00**  
C 08 L 67/00  
C 08 L 69/00  
C 08 L 55/02  
C 08 K 5/53  
C 09 K 15/32

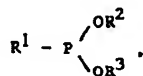
DE 34 19 376 A 1

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:  
Simon, Georg Nikolaus, Dr., 6703 Limburgerhof, DE;  
Heinz, Gerhard, Dr., 6719 Weisenheim, DE

㉖ Gegen Thermooxidation geschützte, aromatische Polyether enthaltende Mischungen und deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen

Die Erfindung betrifft thermoplastische Massen, bestehend aus einem aromatischen Polyether, Thio-, Sulfon-, Alkylen- und/oder Carbonylgruppen, in der Hauptkette einpolymerisiert, enthaltend gegebenenfalls mindestens ein anderes Polymerisat aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyterephthalate oder ABS, gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in üblichen Mengen und zusätzlich 0,05 bis 2 Gew.-% eines Stabilisators der allgemeinen Formel (I)



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl-, gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl- oder O-, S- oder N-enthaltende 5 bis 6gliedrige heterocyclische Reste sein können und die Verwendung der Mischungen zur thermoplastischen Verarbeitung zu Formteilen.

Insbesondere sind die C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylreste durch OH und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylreste substituiert und es sind die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- und/oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylgruppen.

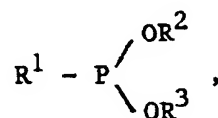
DE 34 19 376 A 1

3419376

Patentansprüche

- 05 1. Thermoplastische Mischungen bestehend aus (a) mindestens einem aromatischen Polyether, Thio-, Sulfon-, Alkylen- und/oder Carbonylgruppen in der Hauptkette einpolymerisiert enthaltend (b) gegebenenfalls mindestens einem anderen Polymerisat aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyterephthalate oder ABS, (c) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in üblichen Mengen und (d) zusätzlich einem Stabilisator der allgemeinen Formel (I)

10



- 15 worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und  $C_4$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_5$ - bis  $C_8$ -Cycloalkyl-, gegebenenfalls substituierte  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl- oder O-, S- oder N-enthaltende 5 bis 6gliedrige heterocyclische Reste sein können.
- 20 2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Arylreste durch OH und/oder  $C_1$ - bis  $C_9$ -Alkylreste substituiert sind.
- 25 3. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$   $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_5$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl- und/oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Arylgruppen sind.
- 30 4. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator (I) in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, enthalten ist.
- 35 5. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator (I) in Mengen von 0,2 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, enthalten ist.
- 40 6. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zur thermoplastischen Verarbeitung zu Formteilen.

Gegen Thermooxidation geschützte, aromatische Polyether enthaltende Mischungen und deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen

Die Erfindung betrifft thermoplastische Mischungen bestehend (a) mindestens aus einem aromatischen Polyether, Thio-, Sulfon-, Alkylen- und/oder Carbonylgruppen in der Hauptkette einpolymerisiert enthaltend (b) gegebenenfalls mindestens einem anderen Polymerisat aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyterephthalate oder ABS, (c) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in üblichen Mengen und (d) zusätzlich einem Stabilisator.

Bei derartigen Mischungen handelt es sich um ungeformte Massen, die durch Mischen der Mischungskomponenten nach üblichen Verfahren zustande kommen und die sich durch thermoplastische Verarbeitung nach üblichen Verarbeitungsmethoden innerhalb bestimmter Temperaturbereiche zu Formteilen oder zu Halbzeug verarbeiten lassen. Die Mischungen können als Granulat, sie können aber auch pulverförmig oder sonstwie vorgeformt vorliegen.

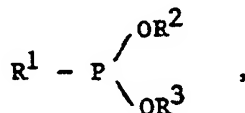
Thermoplastische Mischungen aus aromatischen Polyethern (a), Thio-, Sulfon-, Alkylen- und/oder Carbonylgruppen in der Hauptkette einpolymerisiert enthaltend und einem anderen Polymerisat (b) aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyterephthalate oder ABS, die übliche Zusatzstoffe in üblichen Mengen und Stabilisatoren enthalten sind aus der Literatur hinlänglich bekannt (vgl. US-PS 3 365 517 und DE-OS 17 19 244). Bei diesen Massen kann die thermische Oxidationsempfindlichkeit durch Einmischen von Stabilisatoren verbessert werden. So werden zu diesem Zweck unterschiedliche Phosphatstabilisatoren (vgl. DE-AS 22 11 807) bzw. Titanoxide und zweiwertige Metallsulfide (vgl. DE-AS 22 21 969) empfohlen.

Ein Nachteil aller aromatischen Polyether (a) enthaltenden Formmassen ist jedoch die ausgeprägte Instabilität bei Temperaturlagerung oberhalb Raumtemperatur. Die Massen unterliegen der Thermooxidation und verlieren in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ihre guten mechanischen Eigenschaften und erfahren zudem eine deutliche Verfärbung. Dies gilt in besonderem Maße, wenn die aromatischen Polyether (a) nicht völlig von den bei der Polymerisation auftretenden Nebenprodukten befreit worden sind und diese Nebenprodukte in den zu verarbeitenden Massen enthalten sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Stabilisatoren gegen die Thermooxidation von aromatischen Polyethern (a) enthaltende Massen aufzufinden, die einen guten Schutz gegen Verfärbung und gegen den Abfall der mechanischen Eigenschaften auch dann bieten, wenn die Harze Verunreinigungen enthalten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die eingangs beschriebenen Mischungen als Stabilisatoren Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

05



- 10 worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und  $C_4$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_5$ - bis  $C_8$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituierte  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl- oder O,S- oder N-enthaltende 5 bis 6gliedrige heterocyclische Reste sein können.

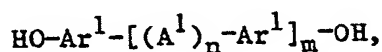
- 15 Bevorzugt sind die  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Arylreste durch OH und/oder  $C_1$ - bis  $C_9$ -Alkylreste substituiert.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (I), in denen die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$   $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_5$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl- und/oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Arylgruppen sind.

20

Bevorzugt ist der Stabilisator (I) in Mengen von 0,05 bis 2, insbesondere 0,2 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Masse in der Mischung.

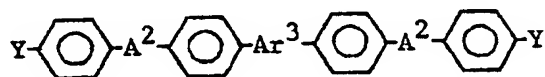
- 25 Bei den aromatischen Polyethern (a), die Thio-, Sulfon-, Alkylen- und/oder Carbonylgruppen in der Hauptkette einpolymerisiert enthalten, handelt es sich um Polymerisate, die durch Umsetzung von Bisphenolen der allgemeinen Formel



30

worin  $Ar^1$  = ein aromatischer Rest mit 6 bis 12 C-Atomen,  $A^1$  = ein zweiwertiger Rest aus der Gruppe  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$  oder  $-SO_2-$  und m und n = 0 oder 1 mit Halogenverbindungen der allgemeinen Formel

35



- 40 worin Y = Halogen, vorzugsweise Cl,  $A^2$  = ein zweiwertiger Rest aus der Gruppe  $-CO-$  oder  $-SO_2-$ ,  $A^3$  = ein zweiwertiger Rest aus der Gruppe  $-O-$  oder  $-S-$  und r = 0 oder 1 ist, hergestellt werden. Die aromatischen Polyether (a) weisen Molekulargewichte von 15.000 bis 50.000, bestimmt nach Lichtstreuung, auf. Derartige aromatische Polyether mit Sulfon-, Thio-,

Alkylen- und/oder Carbonylgruppen sind an sich bekannt, so daß sich weitere Erläuterungen erübrigen (vgl. DE-PS 1 520 131, DE-PS 1 545 106, CA-PS 847 963, DE-OS 19 57 091 und DE-OS 27 31 816).

- 05 Als gegebenenfalls eingemischte andere Polymerisate kommen Polycarbonate, Polyterephthalate und ABS in Frage. Auch diese Polymerisate sind aus der Literatur so bekannt, daß sich weitere Erklärungen erübrigen (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim, 4. Auflage, Bd. 19 (1980), Seiten 55 bis 59, 65 bis 75 und  
10 277 bis 295).

- Die aromatischen Polyether (a) und die anderen Polymerisate (b) können in jedem Gewichtsverhältnis in den Mischungen zugegen sein. Für optimale physikalische Eigenschaften der Mischung sind sie vorzugsweise in einem  
15 Mengenverhältnis von 20:1 bis 1:10, insbesondere 10:1 bis 1:5 Gewichts- teilen vorhanden.

- Die Formmassen können auch ein oder mehrere übliche nichtharzartige Zusatzstoffe enthalten, die gewöhnlich in den aromatischen Polyethern (a)  
20 vorhanden sind, um bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften der daraus hergestellten Formkörper zu verbessern. Diese Mittel umfassen übliche Flammhemmer, Weichmacher, Gleit- und Entformungshilfsmittel, Anti- statika, Wachse, verstärkende Fasern (z.B. Glasfasern und Graphit-Whis- kers), mineralischen Füllstoff, abriebfeste Bestandteile, Farbstoffe und  
25 Pigmente. Derartige Mittel sind z.B. in der US-PS 4 172 929 und DE-AS 21 29 163 als Zusatzstoffe für aromatische Polyether enthaltende Massen beschrieben. Die gegebenenfalls eingesetzten Zusatzmittel liegen in einer Gesamtmenge zwischen 1 und 50, bevorzugt 5 und 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, vor, um ihre üblichen Wirkungen zu ent-  
30 falten.

- Die erfindungsgemäß einzusetzenden stabilisierenden Verbindungen der all- gemeinen Formel (I) sind im Handel unter den Handelsnamen "Irgafos P-EPQ" der Fa. Ciba Geigy erhältlich und können nach den dem Fachmann bekannten  
35 Verfahren, wie sie z.B. in Houben-Weyl, Bd. 12/1, Thieme-Verlag, Stutt- gart 1963, S. 324ff beschrieben sind, hergestellt werden. So können die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), im folgenden Phosphonite bezeich- net, z.B. durch die Umsetzung von Dihalogenphosphinen mit Hydroxyverbin- dungen, wie Alkoholen oder Phenolen, in Gegenwart von säurebindenden  
40 Mitteln, wie z.B. tertiären Aminen, oder durch Grignard-Reaktion bzw. durch Umsetzung von Alkali- oder Erdalkali-organylen mit Phosphorigsäure- triestern oder Phosphorigsäurediester-halogeniden hergestellt werden. Vertreter dieser Verbindungen sind auch bereits als Stabilisatoren für

Polypropylen (vgl. Journal of Applied Polymer Science 27 (1982),  
Seiten 951ff) und andere Polymerisate (vgl. EP-B1-5447) bekannt.

- Beispiele für die erfindungsgemäß einzusetzenden Phosphonite sind Mono-
- 05 phosphonite mit  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  =  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppen, wie Nonyl-, Dodecyl-, Octadecyl- oder Arylgruppen, wie Phenyl, Nonylphenyl, 2,4'-Dimethylphenyl, 2,4-Di-tert.butylphenyl, 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl sowie Cycloalkyl-Gruppen, wie Cyclohexyl oder 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexyl oder heterocyclische Gruppen,
- 10 die sich z.B. vom Imidazol ableiten. Besonders bevorzugt sind jedoch Diphosphonite bei denen  $R^1$  eine  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkylylen-, Cycloalkylylen- oder Arylylengruppe von Hexylylen-, Nonylylen- oder Cyclohexylylen, Phenyllylen oder 4',4'-Biphenylylen darstellt.
- 15 Besonders bevorzugt werden folgende Phosphonite eingesetzt: Bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phenylphosphonit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphonit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butyl-6-methylphenyl)-4,4'-biphenylylen-diphosphonit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylylen-diphosphonit, Tetrakis-(2,4-di-methylphenyl)-1,4-phenylylen-diphosphonit, Tetra-
- 20 kis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-1,6-hexylylen-diphosphonit und/oder Tetrakis-(3,5-di-methyl-4-hydroxy-phenyl)-4,4'-biphenylylen-diphosphonit, Tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-4,4-biphenylylen-diphosphonit.
- 25 Ganz besonders geeignet sind die Diphosphonite Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-1,6-hexylylen-diphosphonit, Tetrakis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-4,4-biphenylylen-diphosphonit und Tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-4,4-biphenylylen-diphosphonit sowie Tetrakis-(2,4-di-
- 30 -tert.butyl)-1,4-phenylylen-diphosphonit, wobei wiederum insbesondere den Diphosphoniten Tetrakis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-4,4-biphenylylen-diphosphoniten und Tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-4,4-biphenylylen-diphosphonit der Vorzug zu geben ist.
- 35 Um wirksam zu sein, sollten die Stabilisatorverbindungen (I) in Mengen von wenigstens 0,05 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, in den Massen vorliegen. Beste Ergebnisse werden normalerweise unter Verwendung von Mengen im Bereich zwischen 0,05 und 2 Gew.%, am meisten bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.% der gesamten Mischung erzielt.
- 40 Die Art und Weise in der die erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt werden, ist unkritisch. Bei einer Arbeitsweise werden die Einzelkomponenten in einem Mischer vorgemischt und anschließend auf einem Extruder bei

Temperaturen von 230 bis 320°C konfektioniert. Üblicherweise erfolgt das Compoundieren auf Vorrichtungen, die ein homogenes Mischen zulassen, wie Knetern, Extrudern oder Walzenmischgeräten.

- 05 Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, daß die erhaltenen Massen eine verbesserte Beständigkeit gegen Thermooxidation aufweisen, was sich in einer hellen Eigenfarbe und guten mechanischen Eigenschaften dokumentiert.
- 10 Die erfindungsgemäßen Mischungen können nach üblichen Methoden zu üblichen Formteilen verarbeitet werden.

## Quick Search


## Advanced Search

## Number Search

Last result list

## My patents list

## Classification Search

**Get assistance** 

## Quick Help

» Why are some tabs deactivated for certain documents?

» Why does a list of documents with the heading "Also published as" sometimes appear, and what are these documents?

» What does A1, A2, A3 and B stand for after an EP publication number in the "Also published as" list?

» What is a cited document?

» What are citing documents?

» What information will I find if I click on the link "View document in the European Register"?

☐ In my patents list | [Print](#)

Return to result list

## Mixtures protected against thermooxidation and containing aromatic polyethers, and the use thereof for the production of mouldings

Bibliographic data	Description	Claims	Original document	INPADOC legal status
Publication number:	DE3419376 (A1)			
Publication date:	1985-11-28			
Inventor(s):	SIMON GEORG NIKOLAUS DR [DE]; HEINZ GERHARD DR [DE]			
Applicant(s):	BASF AG [DE]			
Classification:				
- international:	C08K5/5393; C08L71/00; C08K5/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08L71/00; C08K5/53; C08L55/02; C08L67/00; C08L69/00; C09K15/32			
- European:	C08K5/5393; C08L71/00; C08L71/00			
Application number:	DE19843419376	19840524		
Priority number(s):	DE19843419376	19840524		

**View INPADOC patent family**

**View list of citing documents**

Abstract of DE 3419376 (A1)

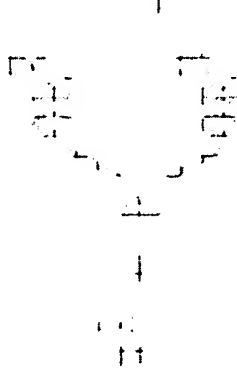
The invention relates to thermoplastic compositions comprising an aromatic polyether containing thio, sulphone, alkylene and/or carbonyl groups polymerised into the main chain, optionally at least one other polymer from the group consisting of polycarbonates, polyterephthalates and ABS, optionally conventional additives in conventional amounts, and additionally from 0.05 to 2% by weight of a stabiliser of the formula (I), in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and may be C<sub>4</sub>- to C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>5</sub>- to C<sub>8</sub>-cycloalkyl, optionally substituted C<sub>6</sub>- to C<sub>20</sub>-aryl or O-, S- or N-containing 5- to 6-membered heterocyclic radicals, and to

Report a data error here



- » Why do I sometimes find the abstract of a corresponding document?
- » Why isn't the abstract available for XP documents?
- » What is a mosaic?

the use of the mixtures for conversion into mouldings.; In particular, the C6- to C20-aryl radicals are substituted by OH and/or C1- to C9-alkyl radicals, and the radicals R<1>1; and R<1>2; are C4- to C12-alkyl, C5- to C6-cycloalkyl and/or C6- to C20-aryl groups.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database — Worldwide

L1 ANSWER 1 OF 1 HCA COPYRIGHT 2009 ACS on STN

AN 104:130935 HCA Full-text

OREF 104:20725a,20728a

ED Entered STN: 19 Apr 1986

TI Aromatic polyether-containing mixtures protected against thermooxidation and their use for producing moldings

IN Simon, Georg Nikolaus; Heinz, Gerhard

PA BASF A.-G. , Fed. Rep. Ger.

SO Ger. Offen., 7 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

IC ICM C08L0071-00

ICS C08L0067-00; C08L0069-00; C08L0055-02; C08K0005-53; C09K0015-32

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 3419376	A1	19851128	DE 1984-3419376	19840524 <--
PRAI	DE 1984-3419376		19840524		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
DE 3419376	ICM	C08L0071-00
	ICS	C08L0067-00; C08L0069-00; C08L0055-02; C08K0005-53; C09K0015-32
	IPCI	C08L0071-00 [ICM,4]; C08L0067-00 [ICS,4]; C08L0069-00 [ICS,4]; C08L0055-02 [ICS,4]; C08L0055-00 [ICS,4,C*]; C08K0005-53 [ICS,4]; C08K0005-00 [ICS,4,C*]; C09K0015-32 [ICS,4]; C09K0015-00 [ICS,4,C*]
	IPCR	C08K0005-00 [I,C*]; C08K0005-5393 [I,A]; C08L0071-00 [I,C*]; C08L0071-00 [I,A]
	ECLA	C08K005/5393+L71/00; C08L071/00+B2; C08L071/00+B4K
AB		The phosphonites R1P(OR2)(OR3) (R1-3 = C4-20 hydrocarbyl or heterocyclic groups) stabilize aromatic polymers containing O, S, SO2, alkylene, or CO groups or their blends against thermal oxidation without discoloration or impairment of mech. properties.
ST		phosphonite ester stabilizer polymer; heat stabilizer arom polymer; antioxidant arom polymer; polyether arom stabilizer; polysulfide arom stabilizer; polysulfone arom stabilizer
IT		Antioxidants
		Heat stabilizers
		(phosphonite esters, for aromatic polymers)
IT		Polyethers
		Polysulfones
		RL: USES (Uses)
		(aromatic, antioxidants and heat stabilizers for, phosphonite esters as)
IT		Plastics
		RL: USES (Uses)
		(aromatic, stabilizers for, phosphonite esters as)
IT		Polysulfides
		RL: USES (Uses)
		(aryl, antioxidants and heat stabilizers for, phosphonite esters as)
IT		9003-56-9
		RL: USES (Uses)
		(aromatic polymer blends with, stabilizers for, phosphonite esters as)
IT		6303-21-5D, derivs., esters
		RL: USES (Uses)
		(heat stabilizers and antioxidants, for aromatic polymers)

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2009 THOMSON REUTERS on STN  
 AN 1985-304126 [49] WPIX Full-text  
 DNC C1985-131461 [21]  
 TI Stabilised aromatic polyether containing additional bridge gps. or atoms -  
 contains phosphonite ester as stabiliser against thermo-oxidation  
 DC A25; A60; E11  
 IN HEINZ G; SIMON G N  
 PA (BADI-C) BASF AG  
 CYC 1  
 PI DE 3419376 A 19851128 (198549)\* DE 7[0] <--  
 ADT DE 3419376 A DE 1984-3419376 19840524  
 IC IC C08K0005-53; C08L0055-02; C08L0067-00; C08L0069-00; C08L0071-00;  
 C09K0015-32  
 EPC C08K0005-5393+L71/00; C08L0071-00+B2; C08L0071-00+B4K  
 AB DE 3419376 A UPAB: 20050426  
 Thermoplastic compsn. comprises aromatic polyether (I) containing thio, sulphone,  
 alkylene, and/or carbonyl gps. polymerised in main chain and a stabiliser (II) of  
 formula R1-P(OR3)-OR2 where R1-R3 = 4-20C alkyl, 5-8C cycloalkyl, opt. substd. 6-20C  
 aryl, or O, S or N-containing 5- or 6-membered heterocyclic residue. Opt. compsn.  
 also contains a polycarbonate and/or a polyterephthalate and/or ABS and/or  
 conventional additives in customary amts.  
 Pref. substituents in aryl gps. are OH and/or 1-9C alkyl. R1-R3 = 4-12C alkyl, 5- or  
 6-C cycloalkyl, and/or 6-20C aryl. Compsn. contains 0.05-2, partic. 0.2-1, weight-%  
 (II). (II) is especially tetrakis (3,5-dimethyl or  
 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-4,4' biphenylene diphosphonite. (I) is obtd.  
 by reaction of bisphenol of formula HO.Ar-((A')n-Ar')mOH with dihalogen cpd. of  
 formula (I) where Ar'=6-12C aryl; A'=-C(Me)2-, -O-, -CO-, -S-, or -SO2-; m and n =  
 0 or 1; Y = halogen, partic. Cl; A2 = -CO- or -SO2-; A3 = -O- or -S-; r = 0 or 1;  
 and has mol.weight 15000-50000.  
 USE/ADVANTAGE - Mouldings (II) stabilises (I) against thermo-oxidation even when  
 (I) contains by-prods. formed in polymerisation, so minimising discolouration and  
 loss of mechanical properties on storage at above room temperature  
 FS CPI  
 MC CPI: A05-H07; A08-A01; E05-G01; E05-G02; E05-G03B

MAT of DE3419376 :

Description :

Against thermal oxidation of protected, aromatic polyethers contained Mixtures and their use to the preparation of mouldings the invention relates to thermoplastic mixtures existing (A) at least from an aromatic polyether, Thio, sulfone, alkyl and/or carbonyl groups in the main chain in-polymerized contained (B) if necessary at least another polymer from the group of the polycarbonates, Polyterephthalate or ABS, (C) if necessary conventional additives in conventional amounts and (D) an additional stabiliser.

With such mixtures it acts over ungeformte measures, which can come by mixing the mixture components to conventional methods and be converted by thermoplastic processing to conventional processing methods within certain temperature ranges to mouldings or to semi-finished material. In addition, the mixtures can do it as granulates, can powdery or in any way preformed be present.

Thermoplastic mixtures from aromatic polyethers (A), Thio, sulfone, alkyl and/or carbonyl groups in the main chain in-polymerized contained and another polymer (B) from the group of the polycarbonates, Polyterephthalate or ABS, which are contained of conventional additives in conventional amounts and stabilisers from the literature well known (see. US-PS 3,365,517 and DE-OS 17 19 244). With these masses thermal oxidation sensitivity can be improved by interfering stabilisers. Thus for this purpose different phosphate stabilizers become (see. DE-AS 22 11 807) and/or. Titanium oxides and divalent metal sulfides (see. DE-AS 22 21 969) recommended.

A disadvantage of all aromatic polyethers (A) contained moulding compositions is however the pronounced instability at temperature above room temperature. To measures to the thermal oxidation and lose in dependency of temperature and time its good mechanical properties are subject and experience besides a significant discoloration. This applies in particular, if the aromatic polyethers (A) not complete of the byproducts freed arising with the polymerization are and these byproducts are contained in the masses which can be processed.

Object of the instant invention was it therefore to find stabilisers against the thermal oxidation of aromatic polyethers (A) contained masses which offer a good protection against discoloration and against the waste of the mechanical properties also if the resins contain impurities.

This object becomes according to invention dissolved by the fact that the initially described mixtures as stabilisers compounds of the general formula (I)

EMI3.1

where g 1, R2 and R3 same or various are and C4 to C20-Alkyl, C5 to C8-Cycloalkyl, if necessary substituted C6 to C20-Aryloder O, can be S or N-contained 5 remainders heterocyclic to 6gliedrige.

Prefered ones are the C6 to C20-Arylreste by OH and/or c1 to Cg-alkyl radicals substituted.

Prefered ones are also compounds of the formula (I), in which the remainders g 1, R2 and R3 C4 to C12-Alkyl, (- to C6-Cycloalkyl and/or C6 to 020 - aryl groups are.

Prefered one is the stabiliser (I) in amounts from 0,05 to 2, in particular 0.2 to 1 Gew,%, related to the weight of the measures in the mixture.

With the aromatic polyethers approx.) > the Thio, sulfone, alkyl and/or carbonyl groups contained in the main chain in-polymerized, concern it polymers, those by conversion of bisphenols of the general formula

HO-Ar1 [(CA1)<sub>n</sub>-Ar1]<sub>m</sub>-OH, where Ar1 = an aromatic radical with 6 to 12 C-atoms, A1 = a divalent radical from the group -OC(=O)H, -O-, -CO-, -S- or -S(=O)<sub>2</sub>- and m and n = 0 or 1 with halogen compounds of the general formula

EMI3.2

where Y = halogen, preferably Cl, is A2 = a divalent radical from the group -CO- or -S(=O)<sub>2</sub>-, A3 = a divalent radical from the group -O- or -S- and r = 0 or 1, prepared become. The aromatic polyethers (A) exhibit molecular weights of 15,000 to 50,000, certain after light scattering. Such aromatic polyethers with sulfone, Thio, Alkyl and/or carbonyl groups are actually known, so that other explanations are unnecessary (see. DE-PS 1,520,131, DE-PS 1,545,106, CA-PS 847,963, DE-OS 19 57 091 and DE-OS 27 31 816).

As other polymers interfere if necessary come polycarbonates, Polyterephthalate and ABS into question. Also these polymers are so known from the literature the fact that other explanations are unnecessary (see.

Ullmanns Encyklopädie of the technical chemistry, publishing house chemistry GmbH, 6940 Weinheim, 4. Edition, Bd. 19 (1980), sides 55 to 59, 65 to 75 and 277 to 295).

The aromatic polyethers (A) and the other polymers (B) can be in each weight ratio in the mixtures present. For optimum physical properties of the mixture they are preferably in an amount ratio from 20:1 to 1:10, in particular 10:1 to 1:5 parts by weight present.

The moulding compositions can also contain or several conventional not-resin-like additives, which are ordinary in the aromatic polyethers (A) present, in order to improve certain physical and chemical properties of the mouldings prepared from it. These agents cover conventional flame retardant, softener, sliding and releasing from form aid, antistatic agents, wax, strengthening fibers (e.g. Glass fibers and graphite whisker), inorganic filler, resistant to friction ingredients, dyes and pigments. Such agents e.g. are in the US-PS 4,172,929 and DE-AS 21 29 163 masses described contained as additives for aromatic polyethers. The if necessary used additives are present in a total amount between 1 and 50, preferred 5 and 40 Gew.%, related to the weight of the mixture, in order to unfold their conventional effects.

The stabilizing compounds of the general formula (I), which can be used according to invention, are in the commerce the bottom trade names "Irgafos P-EPQ" of the companies Ciba Geigy available and can do that after the person skilled in the art prior art method, like them e.g. in Houben Weyl, Bd. 12/1, Thieme publishing house, Stuttgart 1963, S. 324ff described are, prepared become. So the compounds of the general formula (I) know, in the following Phosphonite referred, e.g. by the conversion of Dihalogenphosphinen with hydroxy compounds, like alcohols or phenols, in presence of acidic-binding agents, like e.g. tertiary amines, or by Grignard reaction and/or.

by conversion of alkali or alkaline-earth organyls with phosphorous acid tri esters or Phosphorigsäurediester halides prepared become.

Members of these compounds also already are as stabilisers for Polypropylene (see. Journal OF Applied polymer Science 27 (1982), sides 951ff) and other polymers (see. EP-B1-5447) known. Examples for the Phosphonite which can be used according to invention are e.g.

Monophosphonite with R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, like Nonyl, Dodecyl, Octadecyl or aryl groups, like Phenyl, Nonylphenyl, 2,4'-dimethylphenyl, 2,4-Di-tert-butylphenyl, 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl as well as Cycloalkyl groups, like cyclohexyl or 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexyl or heterocyclic groups, itself. derive from the imidazole. Particularly preferred is however Diphosphonite with those R<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> to C<sub>20</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylengruppe of Hexyl, Nonyl or Cyclohexyl, Phenyl or 4,4'-Biphenyl represents.

Particularly preferred becomes the subsequent Phosphonite used: Until (2,4-di - tert.butylphenyl) - phenylphosphonit, trichloroethylene (2,4-di-tert.butylphenyl) - phosphonit, Tetrakis (2,4-di-tert.butyl-6-methylphenyl) - 4.4' - biphenylylen those phosphonit, Tetrakis (2,4-di-tert.butylphenyl) - 4.4' - biphenylylen diphos, Tetrakis (2, 4-di-methylphenyl) phonit - 1, 4-phenylylen-diphosphonit, tetra gravel (2,4-di-tert.butylphenyl) - 1, 6exylylen-diphosphonit and/or tetra gravel (3,5-di-methyl-4-hydroxy-phenyl) - 4.4' - biphenylylen dlphosphonit, Tetrakis (3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl) - 4,4-biphenylylen-diphos phonit.

Whole particularly suitable is the Diphosphonite Tetrakis (2,4-di-tert. butylphenyl) - 4.4' - biphenylen diphosphoni Tetrakis (2,4-di-tert.butylphenyl) - 1,6-hexylylen-diphosphonit, Tetrakis (3,5-dimethyl-4-hydroxy phenyl) - 4,4-biphenylylen-diphosphonit and Tetrakis (3,5-di-tert.butyl-4 - hydroxyphenyl) - 4, 4-biphenylylen-diphosphonit as well as Tetrakis (2, 4-di - third .butyl) - 1, 4-phenylylen-diphosphonit, whereby again in particular the Diphosphoniten Tetrakis (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) - 4, 4-biphenylylen diphosphoniten and Tetrakis (3,5-dl-tert.butyl-4-hydroxyphenyl) - 4,4-bi phenylylen diphosphonit the advantage to give is.

In order to be effective, should the stabilizer connections (I) in amounts of at least 0.05 Gew,%, related to which total weight of the mixture, in the masses are present. Best results become normally using amounts in the range between 0,05 and 2 Gew.X, to most preferred 0.2 to 1 Gew,% of the entire mixture achieved.

The way in that the mixtures according to invention prepared become uncritical, is. With an operation the individual components in a mixer become premixed and subsequent on an extruder Temperatures from 230 to 320 ° C manufactures. Usually the made Compoundieren on devices, which permit an homogeneous mixing, like kneaders, extruders or rolling mixing units.

The advantages achieved with the invention are therein to be in particular seen that against thermal oxidation exhibits obtained measures the improved resistance, what itself in a bright own color and good mechanical properties documented.

The mixtures according to invention can become after conventional methods conventional mouldings processed.

### Claims :

Claims 1. Thermoplastic mixtures existing from (A) at least one flavour tables polyethers, Thio, sulfone, alkyl and/or carbonyl groups in the main chain in-polymerized contained (B) if necessary min destens another polymer from the group of the polycarbonates, Polyterephthalate or ABS, (C) if necessary conventional additives in conventional amounts and (D) an additional stabiliser the allge mean formula (I)

EMI.1

where g 1, R2 and R3 same or various are and C4 to C20 - alkyl, C to C8-Cycloalkyl, if necessary substituted C6 to

C20-Aryl or O, S or N-contained 5 remainders cyclic to 6gliedrige hetero to be can.

2. Mixtures according to claim 1, characterised in that the C6 to C20-Arylreste by OH and/or cl to Cg-alkyl radicals substituted are.

3. Mixtures according to claim 1, characterised in that the remainders g 1 > R2 and R3 C4 to C12-Alkyl, C5 to C6-Cycloalkyl and/or C6 to C20-Arylgruppen are.

4. Mixtures according to claim 1, characterised in that of the Stabili sator (I) in amounts of 0,05 to 2 Gew,%, related to the weight that Mixture, is contained.

5. Mixtures according to claim 1, characterised in that of the Stabilizer (I) in amounts of 0,2 to 1 Gew,%, related to the weight that Mixture, is contained.
6. Use of the mixtures according to claim 1 to thermoplastic working to mouldings.